

AZO COMPOUND, AZO METAL CHELATE COMPOUND AND OPTICAL RECORDING MEDIUM

Publication number: JP11043481

Publication date: 1999-02-16

Inventor: UENO YASUNOBU; SATO TSUTOMU; TOMURA TATSUYA; SASA NOBORU; AZUMA YASUHIRO

Applicant: RICOH KK

Classification:

- international: **B41M5/26; C07D233/90; C09B45/00; C09B67/22; G11B7/24; G11B7/244; B41M5/26; C07D233/00; C09B45/00; C09B67/00; G11B7/24;** (IPC1-7): C07D233/90; B41M5/26; C09B45/00; C09B67/22; G11B7/24

- european:

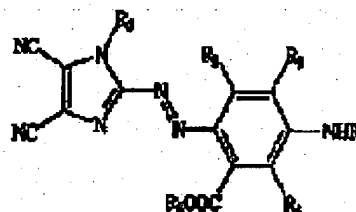
Application number: JP19970215981 19970725

Priority number(s): JP19970215981 19970725

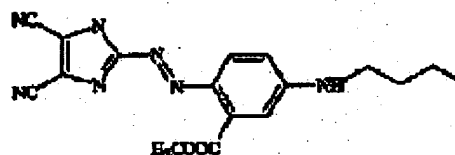
Report a data error here

Abstract of JP11043481

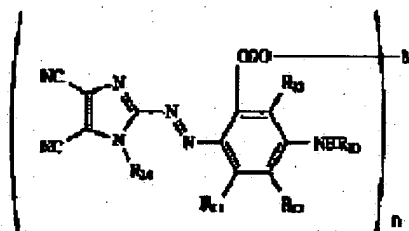
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new azo compound that is useful as a precursor for an azo metal chelate which is useful as a recording material for an optical recording material applicable to bulk storage write-once type compact disc system. **SOLUTION:** This new compound is represented by formula I [R1 is an (un) substituted alkyl, an (un)substituted phenyl; R2 to R4 are each H, a halogen, cyano, nitro; R5 is H, a 1-5C (un) substituted alkyl, an (un)substituted phenyl; R6 is H, an (un)substituted alkyl], typically a compound of formula II. The compound of the formula I is prepared, for example, by diazotization of a 2-aminoimidazole according to the usual process followed by coupling of the diazo compound to 3-aminoimidazole. The compound of the formula I is useful as a precursor of a compound of formula III (R10 is an (un)substituted alkyl, an (un)substituted phenyl; R11 to R13 are each H, a halogen, cyano, nitro; R14 is H, a 1-5C (un)substituted alkyl, an (un) substituted phenyl; M is a transition metal; n is 1-3].



I



II



III

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43481

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 D 233/90		C 0 7 D 233/90 B
B 4 1 M 5/26		C 0 9 B 45/00
C 0 9 B 45/00		67/22 A
67/22		G 1 1 B 7/24 5 1 6
G 1 1 B 7/24	5 1 6	B 4 1 M 5/26 Y
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 19 頁)		

(21) 出願番号	特願平9-215981	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月25日	(72) 発明者	植野 泰伸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	佐藤 勉 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	戸村 辰也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アゾ化合物、アゾ金属キレート化合物及び光記録媒体

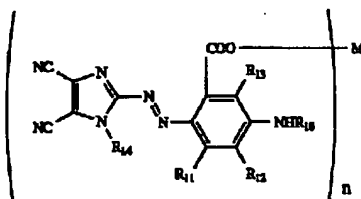
(57) 【要約】

【課題】 従来の波長域より短波長に発振波長を有する半導体レーザを用いるDVD-Rディスクシステムに適用可能な耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体を提供すること、及び現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生のみは可能なCD-R媒体用の記録媒体を提供すること、並

びにこれら媒体用の記録材料とその前駆体を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (III) で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種あるいは該化合物と680~750nmに最大吸収波長を有する有機色素とを記録層に含有させる。

【化3】



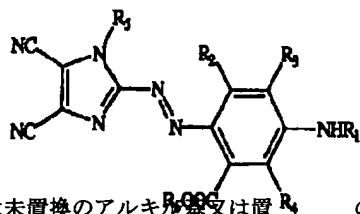
(III)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で示されるアゾ化合物

物。

【化1】



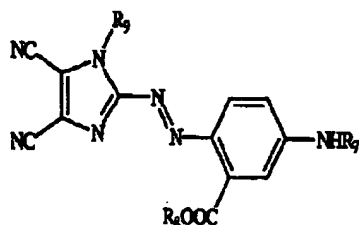
(I)

(式中、R₁は置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₂～R₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し、R₅は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換

のフェニル基を表し、R₆は、水素原子又は置換若しくは未置換のアルキル基を表す。)

【請求項2】 下記一般式（II）で示されるアゾ化合物。

【化2】



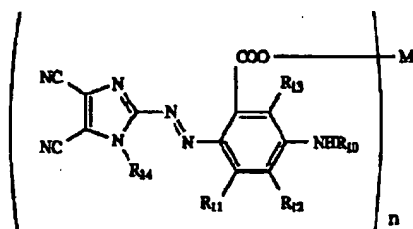
(II)

(式中、R₇は置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₈は、水素原子又は置換若しくは未置換のアルキル基を表し、R₉は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表

す。)

【請求項3】 下記一般式（III）で示されるアゾ金属キレート化合物。

【化3】



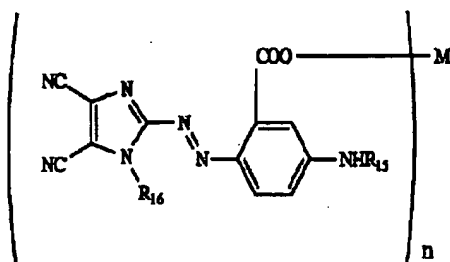
(III)

(式中、R₁₀は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₁₁～R₁₃は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し、R₁₄は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニ

ル基を表し、Mは、遷移金属原子を表し、nは、1、2、3の何れかの整数を表す。)

【請求項4】 下記一般式（IV）で示されるアゾ金属キレート化合物。

【化4】



(IV)

(式中、R₁₅は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₁₆は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、MはCo原子、Ni原子及びCu原子から選ばれる金属原子を表

し、nは、1、2、3の何れかの整数を表す。)

【請求項5】 第1基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に反射層、保護層又は第2基板を設けてなる光記録媒体において、前記記録層中に請求項3又は請求項4に記載のアゾ金属キレート化合物を少なくとも

も1種含有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項6】 請求項5に記載の光記録媒体において、記録波長が630～690nmであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項7】 請求項5に記載の光記録媒体において、前記記録層が請求項3又は4に記載のアゾ金属キレート化合物と680～750nmに最大吸収波長を有する色素との混合層からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項8】 請求項7に記載の光記録媒体において、680～750nmに最大吸収波長を有する色素がシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種であることを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なアゾ化合物、アゾ金属キレート化合物及び該アゾ金属キレート化合物を用いた光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、次世代大容量光ディスクとしてDVD-R（大容量追記型コンパクトディスク）の開発が進められている。記録容量の向上の要素技術は、記録ビット微少化のための記録材料開発、MPEG2に代表される画像圧縮技術の採用、記録ビット読みとりのための半導体レーザの短波長化等の技術開発が必要である。これまで赤色波長域の半導体レーザとしては、バーコードリーダ、計測器用に670nm体のAlGaInPレーザダイオードが商品化されているのみであったが、光ディスクの高密度化に伴い、赤色レーザが本格的に光ストレージ市場で使用されつつある。DVDドライブの場合、光源として635nm帯と650nm帯のレーザダイオードの2つの波長で規格化されている。高密度記録のためには、波長はより短波長化が望ましく、追記メディア用ドライブとしては波長635nmが好ましい。一方、再生専用のDVD-ROMドライブは波長約650nmで商品化されている。

【0003】 このような状況下で最も好ましいDVD-Rメディアは、波長約635nmで記録、再生が可能で且つ波長約650nmでも再生が可能なメディアである。DVD-Rに関しては、例えばイミダゾール系アゾメチン色素+金属反射層を記録材としたもの（特開平8

－198872号、同8－209012号、同8－283263号各公報）やシアニン色素/金属反射層を記録材料として用いたもの（PIONEER R&D vol. 6 No. 2: DVD-Recordableの開発、DVD-R色素ディスクの基礎開発）などが報告されているが、耐光性、保存安定性に優れ、650nm以下のレーザを用いた光ピックアップで記録、再生が可能な記録材料は未だに開発されていないのが現状である。

【0004】 現在のCD-Rディスクシステムは、使用レーザの発振波長が770～790nmで、記録、再生が行えるように構成されている。CD-Rは記録層に680～750nmに最大吸収波長を有する色素を用い、その光学定数及び膜厚構成から770～790nmに高い反射率が得られるように設定してあるため、700nm以下の波長域では反射率は極めて低く、レーザ波長の発振波長化に対応できず現在のCD-Rシステムで記録、再生している情報が、DVD-Rディスクシステムでは再生できない事態を招く。

【0005】

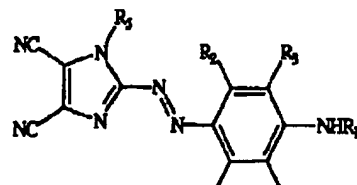
【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであって、上記従来システムに比べて、短波長に発振波長を有する半導体レーザを用いるDVD-Rディスクシステムに適用可能な耐光性、保存安定性に優れた光記録媒体用の記録材料を提供するとともに、CD-Rディスクシステムで記録した情報がDVD-Rディスクシステムで再生が可能となるCD-R媒体用の記録材料を提供することとする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する色素を主成分とする記録層を設けることにより、発振波長700nm以下の半導体レーザを用いる次世代大容量光ディスクシステムに適用可能なことを見出し、また、本発明の化合物を現在のCD-R用記録材料として用いられている有機色素と混合して用いることにより、700nm以下の波長域にも高い反射率を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明によれば、第一に、下記一般式(1)で示されるアゾ化合物が提供される。

【化1】



(1)

(式中、R₁は置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₂～R₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は

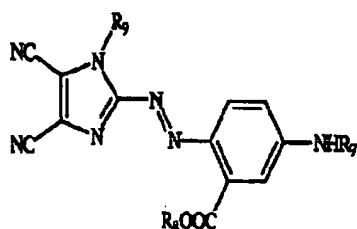
ニトロ基を表し、R₅は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₆は、水素原子又は置換若しくは

は未置換のアルキル基を表す。)

第二に、下記一般式 (II) で示されるアゾ化合物が提供

される。

【化2】



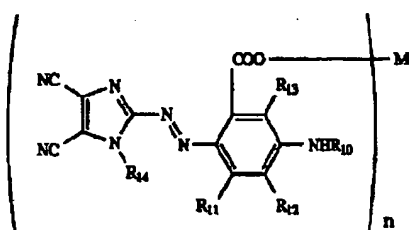
(II)

(式中、R₇は置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₈は、水素原子又は置換若しくは未置換のアルキル基を表し、R₉は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表

す。)

第三に、下記一般式 (III) で示されるアゾ金属キレート化合物が提供される。

【化3】



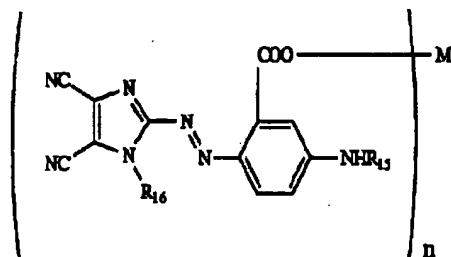
(III)

(式中、R₁₀は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₁₁～R₁₃は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し、R₁₄は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニ

ル基を表し、Mは、遷移金属原子を表し、nは、1、2、3の何れかの整数を表す。)

第四に、下記一般式 (IV) で示されるアゾ金属キレート化合物が提供される。

【化4】



(IV)

(式中、R₁₅は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₁₆は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、MはCo原子、Ni原子及びCu原子から選ばれる金属原子を表し、nは、1、2、3の何れかの整数を表す。)

第五に、第1基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に反射層、保護層又は第2基板を設けてなる光記録媒体において、前記記録層中に上記第三又は第四に記載したアゾ金属キレート化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする光記録媒体が提供される。第六に、上記第五に記載した光記録媒体において、記録波長が630～690nmであることを特徴とする光記録媒体が提供される。第七に、上記第五に記載した光記録媒体において、前記記録層が上記第三又は第四に記載した

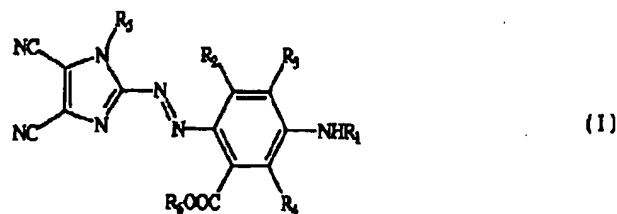
アゾ金属キレート化合物と680～750nmに最大吸収波長を有する色素との混合層からなることを特徴とする光記録媒体が提供される。第八に、上記第七に記載した光記録媒体において、680～750nmに最大吸収波長を有する色素がシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート化合物の少なくとも1種であることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0008】

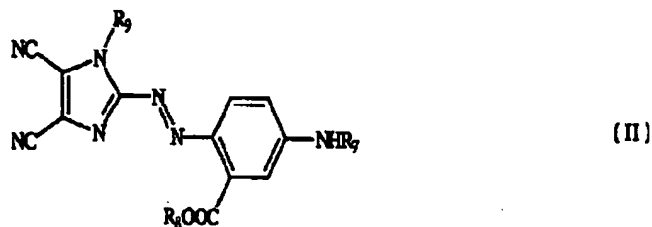
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明におけるアゾ系化合物としては、下記一般式

(I) で示される化合物が挙げられる。より好ましいアゾ化合物としては、下記一般式 (II) で示される化合物が挙げられる。

【化1】



【化2】

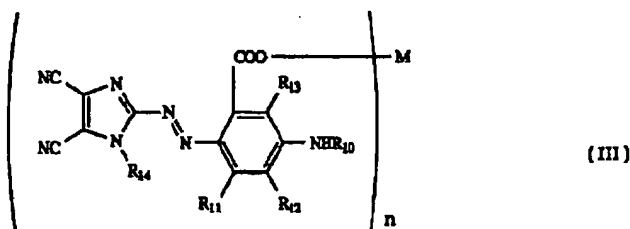


【0009】上記アゾ化合物は、2-アミノイミダゾール系化合物を常法に従いジアゾ化し、3-アミノ安息香酸系化合物とカップリングさせて得ることができる。

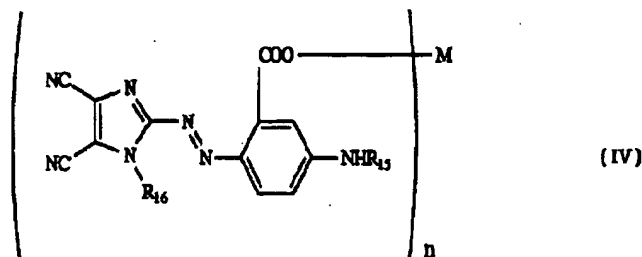
【0010】また、本発明におけるアゾ金属キレート化

合物としては、下記一般式 (III) で示される化合物が挙げられる。より好ましいアゾ化合物としては、下記一般式 (IV) で示される化合物が挙げられる。

【化3】



【化4】



【0011】上記アゾ金属キレート化合物は、前記アゾ化合物と金属塩とを水及び／又はメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン等の有機溶媒中で反応させることによって得ることができる。上記アゾ金属キレート化合物に用いる金属塩は、金属原子が遷移金属であればよく、好ましくはコバルト、ニッケル、銅であり、陰イオンとしては、フッ化物、塩化物、過塩素酸、臭化物、ヨウ化物、チオシアン酸、酢酸イオン等が挙げられる。

【0012】一般式 (I) において、R₁は置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₂～R₄は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し、R₅は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₆は、水素原子又は置換若しくは未置換のアルキル基を表

す。一般式 (II) において、R₇は置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₈は、水素原子又は置換若しくは未置換のアルキル基を表し、R₉は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表す。

【0013】一般式 (III) において、R₁₀は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₁₁～R₁₃は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し、R₁₄は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、Mは、遷移金属原子を表し、nは、1、2、3の何れかの整数を表す。一般式 (IV) において、R₁₅は、置換若しくは未置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、R₁₆は、水素原子、炭素数1～5の置換若しくは未

置換のアルキル基又は置換若しくは未置換のフェニル基を表し、MはCo原子、Ni原子及びCu原子から選ばれる金属原子を表し、nは、1、2、3の何れかの整数を表す。

【0014】一般式(I)～(IV)における R_1 、 R_6 ～ R_8 、 R_{10} 及び R_{15} のアルキル基の具体例は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の1級アルキル基；イソブチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルブチル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-プロピル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、1-イソプロピルペンチル基、1-イソプロピル-2-メチルブチル基、1-イソプロピル-3-メチルブチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-イソブチル-3-メチルブチル基等の2級アルキル基；ネオペンチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ヘキシル基、*tert*-アミル基、*tert*-オクチル基等の3級アルキル基；シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル

基、4-エチルシクロヘキシル基、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル基、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基、アダマンタン基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

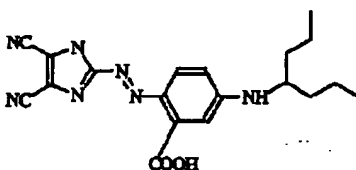
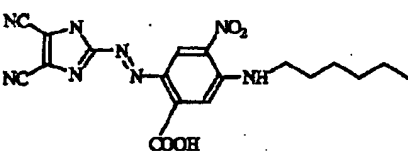
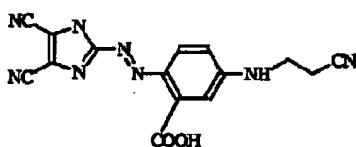
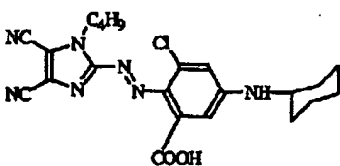
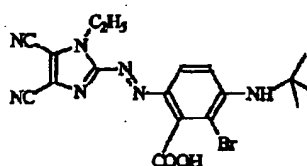
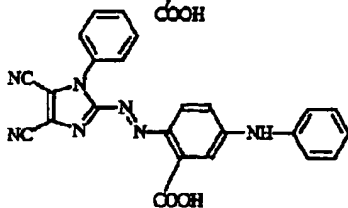
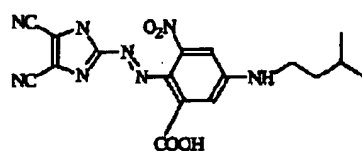
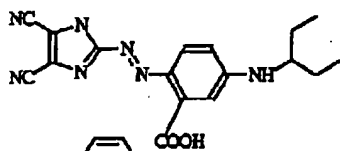
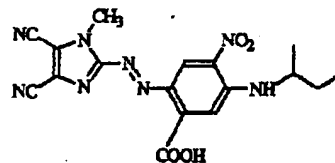
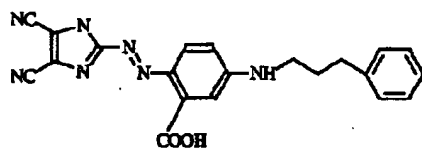
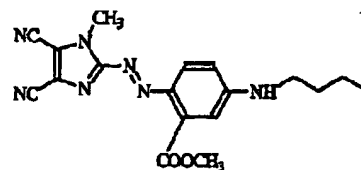
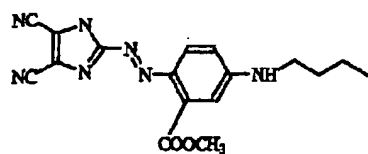
【0015】更に、これら1級及び2級アルキル基は、ヒドロキシル基あるいはハロゲン原子を以て置換されていてもよく、また酸素、硫黄、窒素などの原子を介して前記のアルキル基で置換されていてもよい。酸素を介して置換されているアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基などが、硫黄を介して置換されているアルキル基としては、メチルチオエチル基、エチルチオエチル基、エチルチオプロピル基、フェニルチオエチル基などが、窒素を介して置換されているアルキル基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基などが挙げられる。

【0016】一般式(I)～(IV)における R_2 ～ R_4 及び R_{11} ～ R_{13} のハロゲン原子の具体例は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等が挙げられる。一般式(I)～(IV)における R_5 、 R_9 、 R_{14} 及び R_{16} の炭素数1～5のアルキル基の具体例は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基等の1級アルキル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基等の2級アルキル基、*tert*-ブチル基等の3級アルキル基等が挙げられる。

【0017】本発明の前記一般式(I)及び(II)で示されるアゾ化合物の具体例としては、例えば表1に示されるものが挙げられる。

【0018】

【表1】

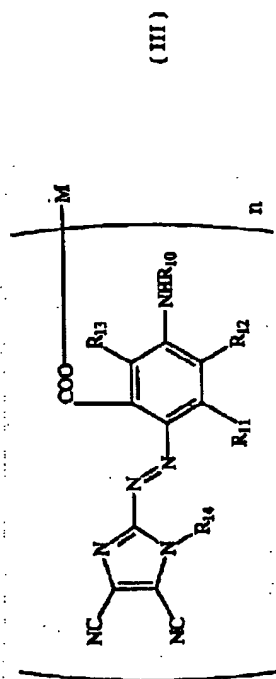


【0019】本発明の前記一般式(III)で示されるアゾ金属キレート化合物の具体例としては、例えば表2-(1)及び表2-(2)で示される。

【0020】

【表2-(1)】

【0021】



化合物No	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	M	n
1	Butyl基	H	H	H	H	Co	2
2	3-Phenylpropyl基	H	H	H	H	Fe	2
3	1-Methylpropyl基	H	Nitro基	H	Methyl基	Ni	2
4	1-Ethylpropyl基	H	H	H	H	Ni	2
5	4-Methylbutyl基	Nitro基	H	H	H	Co	2
6	Phenyl基	H	H	H	Phenyl基	Cu	2

【表2-(2)】

化合物No	R10	R11	R12	R13	R14	M	n
7	t-Butyl基	H	H	Bromo基	Ethyl基	Cu	2
8	Cyclohexyl基	Chloro基	H	H	Butyl基	Pd	2
9	2-Cyanoethyl基	H	H	H	H	Cr	2
10	2-t-Butylphenyl基	H	H	H	H	Ni	2
11	1-Methylbutyl基	H	H	H	H	Ni	2
12	1-Ethylpropyl基	H	H	H	H	Co	2
13	Hexyl基	H	Nitro基	H	H	Cu	2
14	1-Propylbutyl基	H	H	H	H	Co	2
15	Octyl基	Nitro基	H	H	H	Co	2
16	3-Phenylpropyl基	H	H	H	Methyl基	Cu	2

【0022】本発明の光記録媒体は、第1基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に反射層、保護層又は第2基板を設けてなる光記録媒体において、前記記録層中に前記一般式 (III) 又は (IV) で示されるアゾ金属キレート化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする。

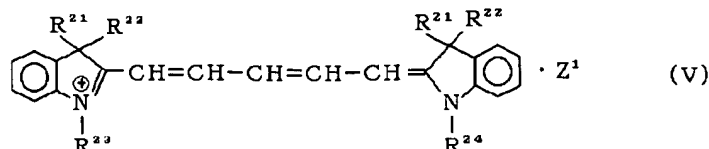
【0023】即ち、本発明の光記録媒体は、記録層中に前記一般式 (III)、好ましくは前記一般式 (IV) で示されるアゾ金属キレート化合物を含有させたことから、発振波長700nm以下の半導体レーザーを用いるDVD-Rディスクシステムに適用できる耐光性、保存安定性に優れたものとなる。

【0024】また、本発明の光記録媒体は、前記構造の光記録媒体において、前記記録層が前記一般式 (III) 又

は (IV) で示されるアゾ金属キレート化合物と680～750nmに最大吸収波長を有する色素との混合層からなることを特徴とする。

【0025】即ち、本発明の光記録媒体は、記録層が前記一般式 (III)、好ましくは前記一般式 (IV) で示されるアゾ金属キレートと680～750nmに最大吸収波長を有する色素との混合層からなることから、700nm以下の波長域にも高い反射率を得ることができるものとなり、CD-Rディスクシステムで記録した情報がDVD-Rディスクシステムで再生できるものとなる。この場合の680～750nmに最大吸収波長を有する色素としては、シアニン色素（特にペンタメチンのシアニン色素）、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート化合物が好ましい。

【0026】シアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(V)で示されるものが挙げられる。



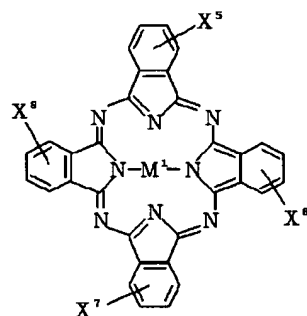
式中、 R^{21} 、 R^{22} は炭素数1～3のアルキル基、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1～6の置換又は未置換のアルキル基、 Z^1 は酸アニオンを表わす。なお、芳香族環は他の芳香族環と縮合されていてもよく、また、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基又はアシル基で置換されていても

【化5】

よい。

【0027】フタロシアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(VI-1)若しくは(VI-2)で示されるものが挙げられる。

【化6】



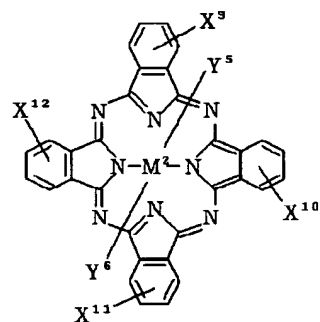
(VI-1)

式中、 M^1 はNi、Pd、Cu、Zn、Co、Mn、Fe、TiO又はVOを、 $X^5 \sim X^8$ はそれぞれ独立に置換位置 α 位の-OR又は-SRを、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分岐若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を表わ

す。 $X^5 \sim X^8$ 以外のベンゼン環の置換基は水素原子又はハロゲン原子である。

【0028】

【化7】



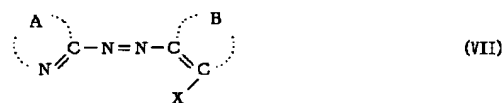
(VI-2)

式中、 M^2 は、Si、Ge、In、又はSnを、 $X^9 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立に置換位置 α 位の-OR又は-SRを、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分岐若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を、 Y^5 、 Y^6 は-OSi $R^{15}R^{16}R^{17}$ 、-OCOR $R^{15}R^{16}R^{17}$ 、又は-OPOR $R^{15}R^{16}R^{17}$ を表わし、 $R^{15} \sim R^{17}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基又はアリール基を表わす。 $X^9 \sim X^{12}$ 以外のベンゼン環の置換基は、水素原子又はハロゲン原子である。

【0029】また、アゾ金属キレート色素の好ましい例としては、下記一般式(VII)で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の1種又は2種以上

が挙げられ、金属の好ましい例としては、Ni、Pt、Pd、Co、Cu、Znなどが挙げられる。

【化8】



(VII)

式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒に複素環を形成する残基を表わし、Bはそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、またXは活性水素を有する基を表わす。

【0030】本発明の前記一般式(III)又は(IV)で示

される少なくとも1種の色素と前記一般式(V)～(VI)で示される少なくとも1種の色素とを併用する場合の重量組成比は、本発明色素/[(V)～(VII)の色素] = 10/100～90/100、好ましくは40/100～20/100である。また、両色素を併用した場合の記録層の膜厚は500Å～5μm、好ましくは1000Å～5000Åである。

【0031】次に、本発明の記録媒体の構成について述べる。図1(a)～(d)は、本発明の記録媒体に適用し得る層構成例を示す図で、これは追記型光ディスクの例である。図1を2枚貼合わせたいわゆるエアースاندイッチ、又は密着貼合わせ構造としてもよい。図2

(a)～(c)は、本発明の記録媒体に適用し得る別のタイプの層構成例を示す図で、これはCD-Rメディアの例である。また、図3(a)～(d)は、同じく本発明の記録媒体に適用し得る別のタイプの層構成例を示す図で、DVD-Rメディアの例である。

【0032】次に、構成各層の必要特性及びその構成材料について述べる。本発明の記録媒体の構成としては、第1基板と第2基板とを記録層を介して接着剤で貼り合わせた構造を基本構造とする。記録層は有機色素層単層でもよく、反射率を高めるため有機色素層と金属反射層との積層でも良い。記録層と基板間には下引き層あるいは保護層を介して構成してもよく、機能向上のためそれらを積層化した構成でも良い。最も通常に用いられるのは、第1基板/有機色素層/金属反射層/保護層/接着層/第2基板構造である。

【0033】1) 基板

基板の必要特性としては、基板側より記録再生を行なう場合には使用レーザ光に対して透明でなければならないが、記録層側から記録再生を行なう場合は透明である必要はない。従って、本発明では、基板を1層しか用いない場合は、請求項に記載の第2の基板のみが透明であれば、第1の透明、不透明は問わない。基板材料としては、例えばポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのプラスチック、ガラス、セラミックあるいは金属などを用いることができる。なお、基板を1層しか用いない場合、あるいは基板2枚をサンドイッチ状で用いる場合は請求項に記載の第1の基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ピット、更にアドレス信号などのプレフォーマットが形成されていてもよい。

【0034】2) 記録層

記録層はレーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じさせその変化により情報を記録できるものであって、この記録層中には前記一般式(III)又は(IV)で示される化合物の少なくとも1種が含有されていることが必要で、記録層の形成に当たって前記一般式(III)又は(IV)で示される化合物を1種又は2種以上の組合せで

用いてもよい。更に、これらの本発明の色素は光学特性、記録感度、信号特性の向上のため、他の有機色素及び金属、金属化合物と混合又は積層化して用いることも、もちろん可能である。この場合の他の有機色素としては、ポリメチン色素、ナフトロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ピリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ系(インダンスレン)系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属キレート化合物などが挙げられ、上記の染料を単独で用いてもよいし、2種以上の組合せにしてもよい。また、金属、金属化合物例としては、In、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO₂、SnO、As、Cdなどが挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態で用いることができる。更に、上記染料中に高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の材料若しくはシランカップリング剤などを分散混合しても良いし、特性改良の目的で、安定剤(例えば遷移金属錯体)、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などと一緒を用いることができる。

【0035】記録層の形成は蒸着、スパッタリング、CVD又は溶剤塗布などの通常的手段によって行なうことができる。塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーティング、ディッピング又はスピンコーティングなどの慣用のコーティング法で行なうことができる。用いられる有機溶剤としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭素類、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、あるいはメトキシエタノール、エトキシエタノールなどのセルソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。記録層の膜厚は、100Å～10μm、好ましくは200Å～2000Åが適当である。

【0036】3) 中間層

下引き層等を含め基板、記録層、反射層、保護層以外に設けられた層をここでは中間層と呼ぶことにする。この中間層は、①接着性の向上、②水又はガスなどに対するバリヤー、③記録層の保存安定性の向上、④反射率の向

上、⑤溶剤からの基板の保護、⑥案内溝、案内ピット、プレフォーマットの形成などを目的として使用される。①の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の高分子化合物及びシランカップリング剤などを用いることができ、②及び③の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えば SiO_2 、 MgF_2 、 SiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 TiN 、 SiN などがあり、更に金属又は半金属、例えば Zn 、 Cu 、 Ni 、 Cr 、 Ge 、 Se 、 Au 、 Ag 、 Al などを用いることができる。また、④の目的に対しては、金属、例えば Al 、 Au 、 Ag などや、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチン染料、キサンテン系染料などを用いることができ、⑤及び⑥の目的に対しては、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。下引き層の膜厚は $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が適当である。

【0037】4) 反射層

反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属などが使用できる。材料例としては、 Au 、 Ag 、 Al 、 Fe 、 Sn などが挙げられ、反射率、生産性の点から Au 、 Ag 、 Al が最も好ましい。これらの金属、半金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。膜形成法としては蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては $50 \sim 5000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $100 \sim 3000 \text{ \AA}$ である。

【0038】5) 保護層、基板表面ハードコート層

保護層又は基板表面ハードコート層は、①記録層（反射吸収層）を傷、埃、汚れなどから保護する、②記録層（反射吸収層）の保存安定性の向上、③反射率の向上などを目的として使用される。これらの目的に対しては、前記の下引き層に示した材料を用いることができる。ま

た、無機材料として SiO 、 SiO_2 なども用いることもでき、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレンーブタジエン樹脂、クロロプレノゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジンなどの熱軟化性、熱熔融性樹脂も用いることができる。上記材料のうち最も好ましいものは、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板表面ハードコート層の膜厚は $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が適当である。

【0039】本発明において、前記の下引き層、保護層及び基板表面ハードコート層には記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを含有させることができる。

【0040】

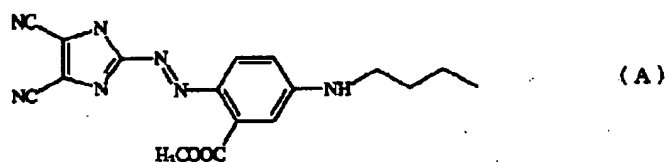
【実施例】以下実施例について本発明を説明するが、本発明これらに限定されるものではない。

【0041】実施例1

2-アミノ-4, 5-ジシアノイミダゾール 1.33 g を濃塩酸 2.03 g 及び酢酸 2.0 g に溶解し、 5°C において亜硝酸ナトリウム 0.76 g を水 1.0 g に溶解した溶液を滴下しジアゾ化した。次いで、3-ブチルアミノ安息香酸メチル 2.07 g を酢酸 1.0 g に溶解した溶液に、 5°C において前記ジアゾ化液を滴下しカップリングした。 5°C の下、10時間攪拌した後、水 600 ml を加えた。析出した沈殿物を濾取した後、水で洗浄し、乾燥して下記(A)で示される化合物（収率 68% ）を得た。得られた化合物のIRスペクトルを図4に示す。

【0042】

【化9】

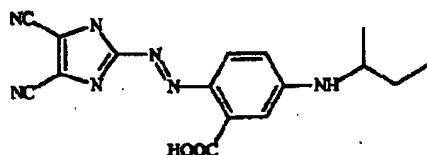


【0043】実施例2

2-アミノ-4, 5-ジシアノイミダゾール 1.33 g を濃塩酸 2.03 g 及び水 3.2 g に溶解し、 5°C において 5N -亜硝酸ナトリウム水溶液 2.13 g を滴下しジアゾ化した。次いで、3-(1-メチルプロピル)アミノ安息香酸 1.93 g をエタノール 2.0 g に溶解した溶液に、 4°C において前記ジアゾ化液を滴下しカップリン

グした。 4°C の下、3時間攪拌し一晩放置した後、水 500 ml を加えた。析出した沈殿物を濾取した後、水で洗浄し、乾燥して下記(B)で示される化合物（収率 75% ）を得た。得られた化合物のIRスペクトルを図5に示す。

【化10】



(B)

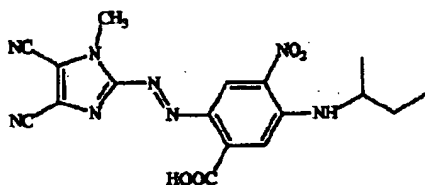
【0044】実施例3

1-メチル-2-アミノ-4, 5-ジシアノイミダゾール1.47gを濃硫酸13.0gに溶解し、-10℃において45%ニトロシル硫酸2.50gを滴下しジアゾ化した。次いで、3-(1-メチルプロピル)アミノ-4-ニトロ安息香酸2.38gをメタノール50g及び水50gに溶解した溶液に、0℃において前記ジアゾ化

液を滴下しカップリングした。0℃で3時間攪拌し、20℃で一晩放置した。析出した沈殿物を濾取した後、水で洗浄し、乾燥して下記(C)で示される化合物(収率75%)を得た。得られた化合物のIRスペクトルを図6に示す。

【0045】

【化11】



(C)

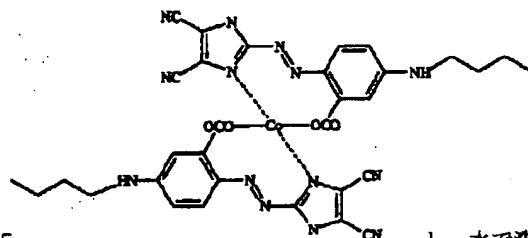
【0046】実施例4

式(A)で示される化合物0.50gをメタノール100ml及び水200mlに懸濁した後、溶液のpHが弱塩基性になるまで1N-水酸化ナトリウム水溶液を加えた。次いで、塩化コバルト0.25gを水15gに溶解した溶液を前記溶液にpHが酸性状態にならぬようにアンモニア水で調整しながら加えた後、100℃にて4時

間攪拌した。析出した沈殿物を濾取し、水で洗浄し、乾燥した後、クロマトグラムにより精製して、下記(D)で示される化合物(収率38%)を得た。得られた化合物のポリカーボネート基板上に製膜した薄膜の吸収スペクトルを図7に示す。

【0047】

【化12】



(D)

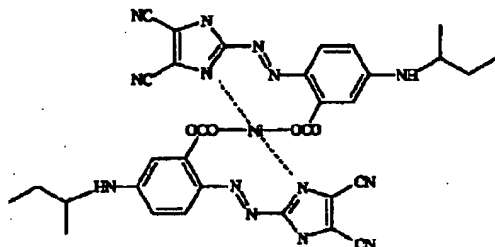
【0048】実施例5

式(B)で示される化合物0.50gをジメチルホルムアミド20mlに溶解した。次いで、過塩素酸ニッケル0.30gを水5gに溶解した溶液を前記溶液にpHが酸性状態にならぬように0.5N-水酸化カリウム水溶液で調整しながら加えた後、100℃にて4時間攪拌した後、水500mlを加えた。析出した沈殿物を濾取

し、水で洗浄し、乾燥した後、クロマトグラムにより精製して、下記(E)で示される化合物(収率51%)を得た。得られた化合物のポリカーボネート基板上に製膜した薄膜の吸収スペクトルを図8に示す。

【0049】

【化13】



(E)

【0050】実施例6

式(B)で示される化合物0.50gをメタノール10

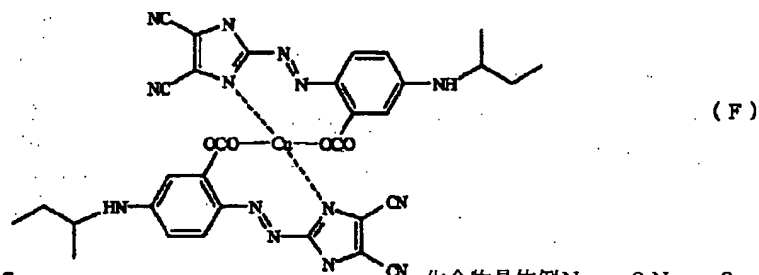
0mlに溶解した。次いで、酢酸銅0.30gを水10gに溶解した溶液を前記溶液に加えた後、100℃にて

4時間攪拌した後、溶液のpHを0.1N-水酸化ナトリウム水溶液で調整した後、水500mlを加えた。析出した沈殿物を濾取し、水で洗浄し、乾燥した後、クロマトグラムにより精製して、下記(F)で示される化合物(収率50%)を得た。得られた化合物のポリカーボ

ネート基板上に製膜した薄膜の吸収スペクトルを図9に示す。

【0051】

【化14】



【0052】実施例7

厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、フォトリソにて深さ1400Å、半値幅0.35μm、トラックピッチ1.0μmの案内溝を形成した基板上に、化合物具体例No.1のメチルセルソルブ溶液をスピナー塗布し、厚さ500Åの記録層を設けて記録媒体を得た。

【0053】実施例8~11

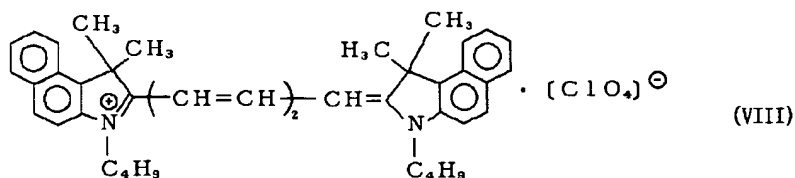
実施例7において、化合物具体例No.1の代わりに、

化合物具体例No.2No.3、No.4、No.5を用いたこと以外は、実施例7と同様にして実施例8~11の記録媒体を得た。

【0054】比較例1

実施例7において、化合物具体例No.1の代わりに下記式(VIII)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例7と同様にして比較例1の記録媒体を得た。

【化15】



【0055】前記の実施例7~11及び比較例1の記録媒体を用い、下記の記録条件で基板から光を入射して記

録し、その後記録位置を再生光によりC/N比及び反射率を測定した。その結果を表3に示す。

記録条件：

レーザー発振波長	635nm
記録周波数	1.25MHz
記録線速	3.0m/sec

再生条件：

レーザー発振波長	650nm
再生パワー	0.6~0.9mWの連続光
スキャニングバンド巾	30KHz

耐光テスト条件：

耐光テスト	4万Lux、Xe光、20時間連続照射
保存テスト	85℃、85%、500時間放置

【0056】

【表3】

	初期値		耐光テスト後		保存テスト後	
	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)
実施例7	20	50	18	49	20	50
実施例8	21	49	20	48	21	49
実施例9	20	48	21	47	20	48
実施例10	23	49	21	47	23	48
実施例11	25	49	23	48	24	48
比較例1	11	測定 不能	7	測定 不能	9	測定 不能

【0057】実施例12

深さ1400Å、半値幅0.35μm、トラックピッチ1.0μmの案内溝を有する厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、化合物具体例No. 6をメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトンの混合溶液に溶解した液をスピンナー塗布し、厚さ800Åの記録層を形成し、次いでその上にスパッタ法により金2000Åの反射層を設け、更にその上にアクリル系フォトリソレジストにて5μmの保護層を設け、記録媒体を得た。

【0058】実施例13～16

実施例12において、化合物具体例No. 6の代わりにそれぞれ化合物具体例No. 7、No. 8、No. 9、No. 10を用いたこと以外は、実施例12と同様にし

て実施例13～16の記録媒体を得た。

【0059】比較例2

実施例12において、化合物具体例No. 6の代わりに比較例1で用いた前記式(VIII)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例12と同様にして比較例2の記録媒体を得た。

【0060】実施例12～16及び比較例2の記録媒体に発振波長635nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザー光を用い、トラッキングしながらEFM信号を記録し(線速3.0m/sec、最短マーク長0.4μm)、発振波長650nmの半導体レーザーの連続光で再生し、再生波形を観察した。その結果を表4に示す。

【0061】

【表4】

	初期値		耐光テスト後	
	反射率 (%)	再生波形	反射率 (%)	再生波形
実施例12	66	明瞭な再生波形	65	明瞭な再生波形
実施例13	67	明瞭な再生波形	66	明瞭な再生波形
実施例14	66	明瞭な再生波形	65	明瞭な再生波形
実施例15	64	明瞭な再生波形	63	明瞭な再生波形
実施例16	64	明瞭な再生波形	62	明瞭な再生波形
比較例2	5	測定不能	5	測定不能

【0062】実施例17

深さ1500Å、半値幅0.40μm、トラックピッチ1.1μmの案内溝を有する厚さ1.2mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、前記の式(VIII)で示される化合物と化合物具体例No. 11とを、重量比(1/1)のメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン混合溶媒

に溶解し、スピンナー塗布して、厚さ1700Åの記録層を形成し、次いで、スパッタ法により金2000Åの反射層を形成して、更にその上にアクリル系フォトリソレジストにて5μmの保護層を設け、記録媒体を得た。

【0063】実施例18及び19

実施例17において、化合物具体例No. 11の代わりにそれぞれ化合物具体例No. 12、No. 13を用い

たこと以外は、実施例 17 と同様にして実施例 17 ～ 19 の記録媒体を得た。

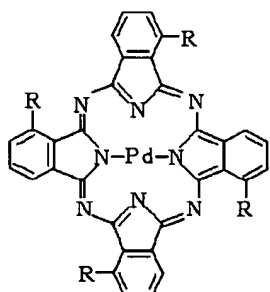
【0064】実施例 20 ～ 22

実施例 17 において、化合物具体例 No. 11 の代わりにそれぞれ化合物具体例 No. 14、No. 15、No. 16 を用い、且つ前記式 (VIII) で示される化合物

の代わりに下記式 (IX) で示される化合物を用いたこと以外は、実施例 17 と同様にして実施例 20 ～ 22 の記録媒体を得た。

【0065】

【化 16】



(IX)

(註) R: $-\text{OCH} \{ \text{CH} (\text{CH}_2)_2 \}_2$

【0066】比較例 3 及び 4

実施例 17 において、記録層をそれぞれ前記一般式 (VI II) で示される化合物のみ、前記一般式 (IX) で示される化合物のみとしたこと以外は、実施例 17 と同様にして比較例 3 及び 4 の記録媒体を得た。

【0067】実施例 17 ～ 22 と比較例 3 及び 4 の記録媒体に発振波長 780 nm、ビーム径 1.6 μm の半導

体レーザ光を用い、トラッキングしながら EFM 信号を記録し (線速 1.4 m/sec)、前記レーザ及び発振波長 650 nm、ビーム径 1.0 μm の半導体レーザの連続光で再生し、再生波形を観察した。その結果を表 5 に示す。

【0068】

【表 5】

	発振波長 780nm レーザ		発振波長 650nm レーザ	
	反射率 (%)	再生波形	反射率 (%)	再生波形
実施例 17	70	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
実施例 18	72	明瞭な再生波形	21	明瞭な再生波形
実施例 19	71	明瞭な再生波形	21	明瞭な再生波形
実施例 20	71	明瞭な再生波形	21	明瞭な再生波形
実施例 21	71	明瞭な再生波形	21	明瞭な再生波形
実施例 22	72	明瞭な再生波形	22	明瞭な再生波形
比較例 3	72	明瞭な再生波形	5	再生不能
比較例 4	70	明瞭な再生波形	5	再生不能

【0069】

【発明の効果】請求項 1 及び 2 の新規なアゾ化合物は、光記録媒体用の記録材料として有用なアゾ金属キレート化合物の前駆体として有用な化合物である。

【0070】請求項 3 及び 4 の新規なアゾ金属キレート化合物は、波長 700 nm 以下に高い光吸収能と光反射性を有しているため、DVD-R ディスクシステムに適用可能な光記録媒体用の記録材料として有用な化合物で

ある。

【0071】請求項 5 の光記録媒体は、前記一般式 (II I) 又は (IV) で示されるアゾ金属キレート化合物の少なくとも 1 種を記録層中に含有してなるものとしたことから、波長 700 nm 以下に高い光吸収能と光反射性を有しているため、高密度記録が可能な 700 nm 以下の波長域のレーザ光で記録、再生が可能 (DVD-R ディスクシステムに適用可能) であり、しかも耐光性、保存

安定性に優れている。

【0072】請求項6の光記録媒体は、記録層が波長630～690nmのレーザ光によって記録されるものであるため、770～830nm対応の光記録媒体に比べ1.6～1.8倍の高密度化追記型光記録媒体が得られる。

【0073】請求項7の光記録媒体は、記録層を前記一般式(III)又は(IV)で示される化合物の少なくとも1種と680～750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合層からなるものとしたことから、現状システムで記録、再生が可能で、しかも次世代の高密度光ディスクシステム(DVD-Rディスクシステム)でも、記録された情報を再生することが可能になる。

【0074】請求項8の光記録媒体は、680～750nmに最大吸収波長を有する有機色素として、シアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート化合物の少なくとも一種を選択したこと、高品位の信号特性が記録可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は本発明の記録媒体に適用し得る通常の追記型光記録媒体としての層構成例を示す図である。

【図2】(a)～(c)は本発明の記録媒体に適用し得るCD-R用としての層構成例を示す図である。

【図3】(a)～(d)は本発明の記録媒体に適用し得るDVD-R用としての層構成例を示す図である。

【図4】実施例1で得られた化合物のIRスペクトル図である。

【図5】実施例2で得られた化合物のIRスペクトル図である。

【図6】実施例3で得られた化合物のIRスペクトル図である。

【図7】実施例4で得られた化合物のポリカーボネート基板上に製膜した薄膜の吸収スペクトル図である。

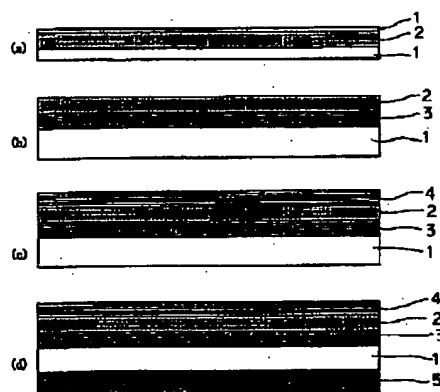
【図8】実施例5で得られた化合物のポリカーボネート基板上に製膜した薄膜の吸収スペクトル図である。

【図9】実施例6で得られた化合物のポリカーボネート基板上に製膜した薄膜の吸収スペクトル図である。

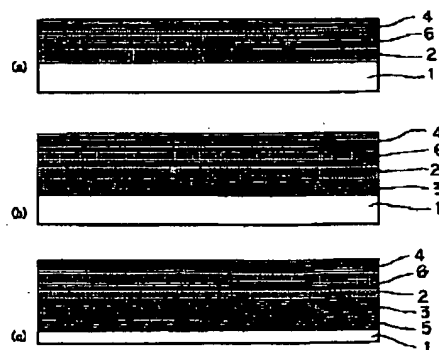
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層(有機色素層)
- 3 下引き層
- 4 保護層
- 5 ハードコート層
- 6 反射層
- 7 接着層
- 8 スペース
- 9 半透明膜

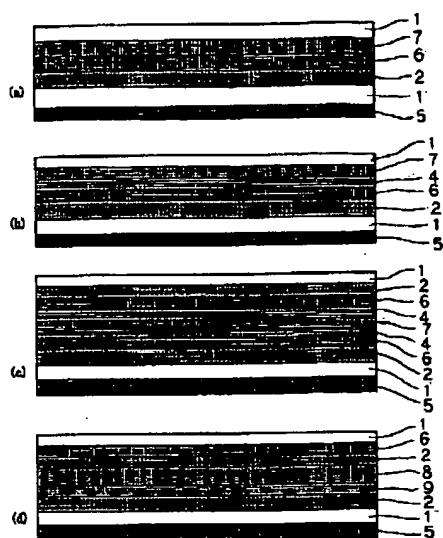
【図1】



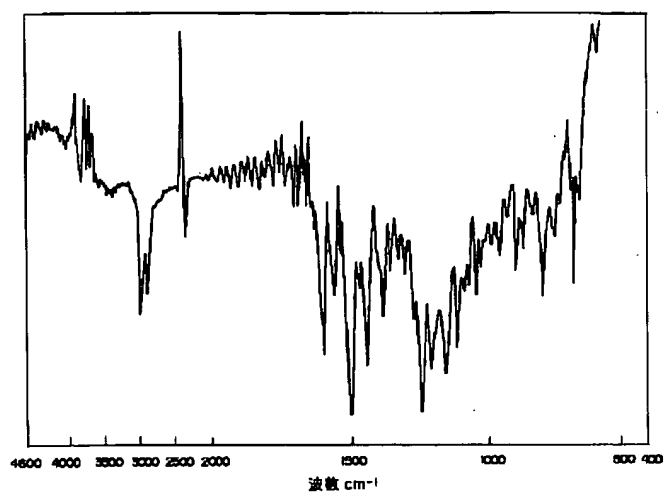
【図2】



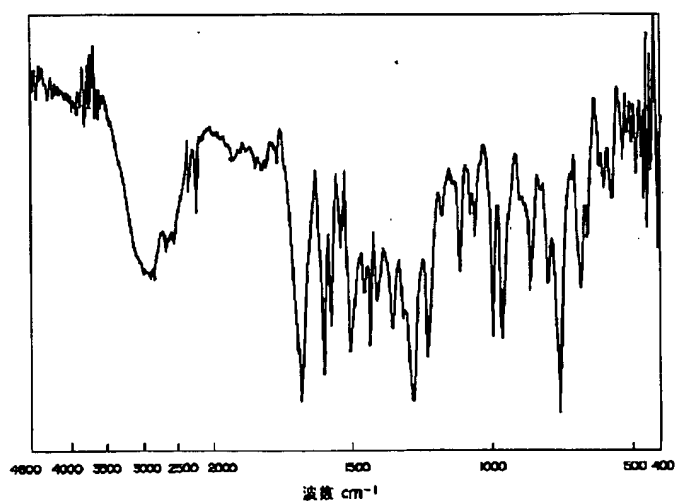
【图3】



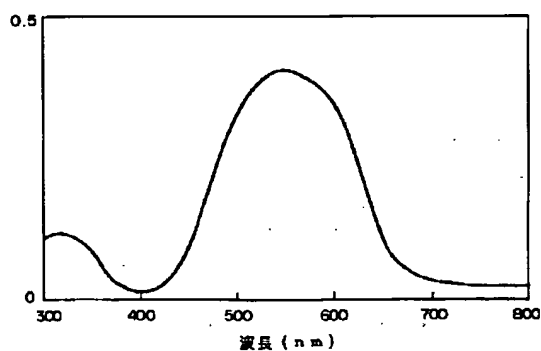
【图4】



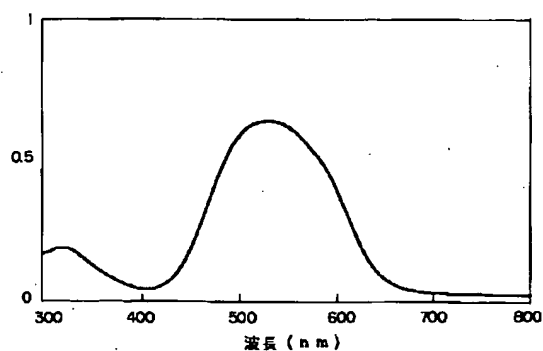
【图5】



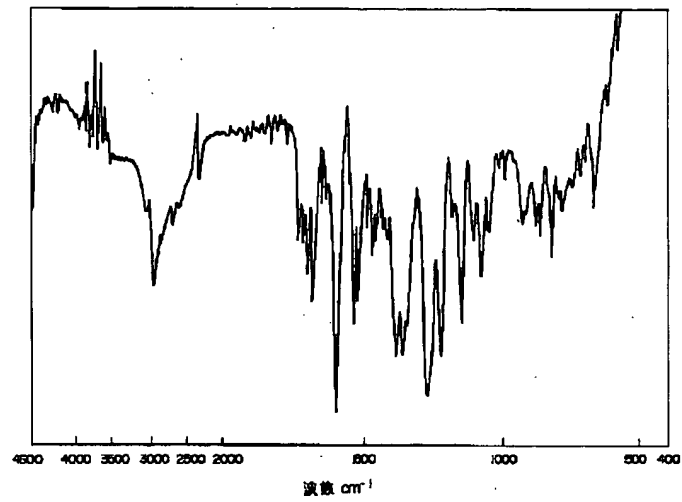
【图7】



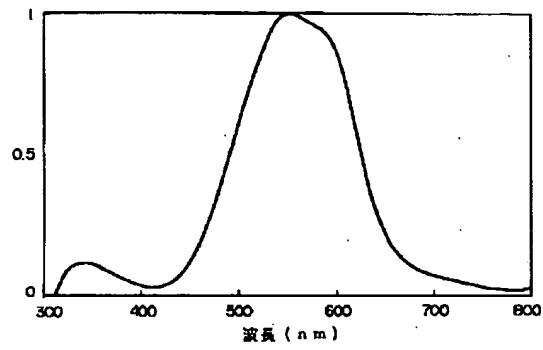
【图8】



【図6】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 笹 登
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 東 康弘
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内